

**SUPPORTING BODY FOR SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL**

特許公報番号 JP8129247 (A)  
公報発行日 1996-05-21  
発明者: NAKAJIMA AKIHISA; NAGAYASU KOICHI +  
出願人 KONISHIROKU PHOTO IND +  
分類:  
一国際: **B32B27/08; B32B27/30; B32B27/36; C08J7/04; C08L67/00; C08L67/03; G03C1/795; B32B27/08; B32B27/30; B32B27/36; C08J7/00; C08L67/00; G03C1/795; (IPC1-7): B32B27/08; B32B27/30; B32B27/36; C08J7/04; C08L67/03; G03C1/795**  
一欧州:  
出願番号 JP19940269018 19941101  
優先権主張番号: JP19940269018 19941101

**要約 JP 8129247 (A)**

PURPOSE: To obtain high dimensional stability and good adhesion property with a photosensitive layer by laminating polyester resin layers on both faces of a film essentially comprising syndiotactic polystyrene. CONSTITUTION: This supporting body consists of a film essentially comprising syndiotactic polystyrene and polyester resin layers laminated on both faces of the film. In this case, the polyester resin layer is a polyethylene terephthalate resin layer, polyethylene naphthalate resin layer, or modified polyester resin layer. The modified polyester resin layer consists of coupling of at least one compd. selected from among terephthalic acid, naphthalene dicarboxylic acid and 5-sodium sulfoisophthalic acid, and at least one compd. selected from between ethylene glycol and polyethylene glycol. By this method, strong adhesiveness with photosensitive layers can be maintained.

---

*espacenet* データベースから供給されたデータ — Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-129247

(43)公開日 平成8年(1996)5月21日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 C 1/795				
B 3 2 B 27/08		9349-4F		
27/30	B	9349-4F		
27/36		9349-4F		
// C 0 8 J 7/04	CFD G			

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 21 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-269018

(22)出願日 平成6年(1994)11月1日

(71)出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72)発明者 中島 彰久

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(72)発明者 永安 浩一

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(54)【発明の名称】 ハロゲン化銀写真感光材料用支持体

(57)【要約】

【目的】 本発明の目的は、高度に寸法安定性に優れ、感光層等への接着性を有しているハロゲン化銀写真感光材料のための写真用支持体を提供することにある。

【構成】 シンジオタクチックポリスチレンを主成分とするフィルムの両面にポリエステル樹脂層が積層されている構造を有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料用支持体。

**【特許請求の範囲】**

**【請求項1】** シンジオタクチックポリスチレンを主成分とするフィルムの両面にポリエステル樹脂層が積層されている構造を有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料用支持体。

**【請求項2】** 前記ポリエステル樹脂層がポリエチレンテレフタレート樹脂層であることを特徴とする請求項1記載のハロゲン化銀写真感光材料用支持体。

**【請求項3】** 前記ポリエステル樹脂層がポリエチレンナフタレート樹脂層であることを特徴とする請求項1記載のハロゲン化銀写真感光材料用支持体。

**【請求項4】** 前記ポリエステル樹脂層が変性ポリエステル樹脂層であることを特徴とする請求項1記載のハロゲン化銀写真感光材料用支持体。

**【請求項5】** 前記変性ポリエステル樹脂層がテレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸から選ばれる少なくとも一種と、エチレングリコール、ポリエチレングリコールから選ばれる少なくとも一種との縮合よりなるものであることを特徴とする請求項4記載のハロゲン化銀写真感光材料用支持体。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

**【産業上の利用分野】** 本発明は、ハロゲン化銀写真感光材料用支持体に関し、詳しくは寸法安定性に優れたハロゲン化銀写真感光材料用支持体に関する。

**【0002】**

**【従来の技術】** 一般にハロゲン化銀写真感光材料に用いられる写真用支持体はその目的によりいろいろなものが使われている。

**【0003】** 例えばロール状のカラー写真フィルムの写真用支持体には、セルローストリアセテート（以下TACと略す）フィルムが用いられている。ハロゲン化銀写真感光材料（以下写真フィルムと略す場合がある）がロール状に巻かれると時間と共に巻きぐせが付き易くなる。TACフィルムには現像処理等の水中に浸漬されると、巻きぐせが解消されるという性質があるため、カラー写真フィルムのようなロール写真フィルムの写真用支持体としてTACフィルムが一般に用いられている。

**【0004】** 一方印刷用写真フィルムは、湿度変化に対して高度な寸法安定性が要求されるため、この写真用支持体としては湿度膨張係数が少なくかつ、比較的弾性率の大きなポリエチレンテレフタレート（以下PETと略す）フィルムが用いられている。

**【0005】** また、医療用写真フィルムには、医師が診断時写真フィルムをシャーカステンに挟み込むため、写真フィルムに剛性が要求され、厚手のPETフィルムが写真用支持体として使用されている。

**【0006】** これらの写真フィルムの中でも印刷用写真フィルムは外界の条件変化（例えば温度、湿度、水中等）に対して寸法変化がないことが厳しく要求され、そ

の設計に様々な工夫がなされている。また、昨今の技術進歩により更なるシビアな寸法安定性が求められている。

**【0007】** このような状況の中でPETフィルムが写真用支持体として用いられている印刷用写真フィルムも市場の要求に応えられない場合が生じ、更なる寸法変化の少ない材料が求められるようになって来た。

**【0008】** 例えば、特開平1-180537号には吸水、吸湿性の少ないPETフィルムを更に、吸水、吸湿性を少なくするために、PETフィルムの両面に塩化ビニリデン系のポリマー層を、極く薄く塗設して防水、防湿効果を高め、寸法安定性を更に良くする方法が提案されている。

**【0009】** また特開平3-131843号明細書には延伸されたシンジオタクチック構造を有するスチレン系ポリマー（以下SPSと略すこともある）フィルム及び感光層からなる写真フィルムが提案されている。この明細書にはSPSフィルムは軽量で、力学的に強く、しかも湿度膨張係数も小さく、PETよりも優れた写真用支持体であることが記載されている。

**【0010】**

**【発明が解決しようとする課題】** 前述の写真フィルムに特開平1-180537号に記載の塩化ビニリデン系ポリマーの薄膜をPETフィルムに塗設した写真用支持体を用いる場合には、防水、防湿効果はかなりあるものの下記のように、

（1）写真フィルムの長期間の保存中に塩化ビニリデンポリマーが徐々に脱塩素化が進みそのため写真画像が変色する。

**【0011】** （2）PET写真用支持体を回収する際、塩化ビニリデンポリマーをPETフィルムから落とすににくく、PETが汚染されて、回収品の品質が低下する。

**【0012】** （3）このPETフィルムがそのまま回収出来ず、そのまま焼却する場合、塩素ガス等、有害物質が発生するため、環境問題を惹き起こす。

**【0013】** 等の問題点から、このような写真用支持体は、使用しにくい。

**【0014】** 一方、特開平3-131848号のSPSフィルムは、湿度膨張係数が小さく、それを用いた写真フィルムは寸法安定性が優れているものの、感光層あるいはバック層が支持体と強固に接着しにくいという欠点を有している。SPSフィルムは寸法安定性を高めるために高度な結晶化が必要であり、そのため適度な下引層を選択しにくいという欠点がある。また下引層をまず強固に接着させるためには、ポリスチレンに対する良溶媒を使用する場合もあり、このような場合には、フィルムの平面性が損なわれてしまう。

**【0015】** 本発明の目的は上記の如き欠点を排除し、しかも高度に寸法安定性に優れ、感光層等の接着性を有しているハロゲン化銀写真感光材料のための写真用支持

体を提供することにある。

#### 【0016】

【課題を解決するための手段】本発明者は、このシンジオタクチックポリスチレンを主成分とするフィルムの下引方法を種々検討を行ったが、写真性能が劣化したり、透明度が劣化したり、平面性が劣化したりして良いものが得られなかった。本発明者は寸法安定性を維持し、上記性能を満足させるシンジオタクチックポリスチレンを主成分とするフィルムを写真用支持体として使用することを鋭意検討した結果、下記の如き写真用支持体を得ることが出来た。

#### 【0017】すなわち

(1) シンジオタクチックポリスチレンを主成分とするフィルムの両面にポリエステル樹脂層が積層されている構造を有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料用支持体。

【0018】(2) 前記ポリエステル樹脂層がポリエチレンテレフタレート樹脂層であることを特徴とする

(1) 記載のハロゲン化銀写真感光材料用支持体。

【0019】(3) 前記ポリエステル樹脂層がポリエチレンナフタレート樹脂層であることを特徴とする

(1) 記載のハロゲン化銀写真感光材料用支持体。

【0020】(4) 前記ポリエステル樹脂層が変性ポリエステル樹脂層であることを特徴とする(1)記載のハロゲン化銀写真感光材料用支持体。

【0021】(5) 前記変性ポリエステル樹脂層がテレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸から選ばれる少なくとも一種と、エチレングリコール、ポリエチレングリコールから選ばれる少なくとも一種との縮合よりなるものであることを特徴とする(4)記載のハロゲン化銀写真感光材料用支持体。

【0022】本発明の写真用支持体の特徴はシンジオタクチックポリスチレンを主成分とするフィルムの物性をほとんどそこなうことなく、感光層等との強固な接着性を保持することの出来る構造を有していることである。

【0023】以下、本発明を具体的に説明する。

【0024】本発明において、シンジオタクチックポリスチレンを主成分とするフィルムとは、主鎖の主たる連鎖が、ラセモ連鎖であるスチレン系重合体あるいは、それを含む組成物であり、スチレンの単独重合体であれば、特開昭62-117708号記載の方法で重合することが可能であり、またその他の重合体については、特開平1-46912号、同1-178505号等に記載された方法により重合することにより得ることができる。

【0025】また、主鎖の連鎖に対しては、 $^{13}\text{C}$ -NMRを用いての、ベンゼン環の1位の炭素の測定によりペンタッドタクチシティとして定量されることが一般的でかつ精度に優れる。

【0026】本発明において、ラセモ連鎖は、2連鎖で

85%以上、3連鎖で75%以上、5連鎖で50%以上であることが好ましい。

【0027】シンジオタクチックポリスチレン系組成物を構成する重合体は、具体的なモノマーとしてスチレン、アルキルスチレン、ハロゲン化アルキルスチレン、アルコキシスチレン、ビニル安息香酸エステル等を主成分とする重合体である。

【0028】本発明のシンジオタクチック構造を有するポリスチレン系樹脂は、上記のような原料モノマーを重合用の触媒として、特開平5-320448号、4頁～10頁に記載の(イ)(a)遷移金属化合物及び(b)アルミノキサンを主成分とするもの、又は(ロ)(a)遷移金属化合物及び(c)遷移金属化合物と反応してイオン性錯体を形成する化合物を主成分とするものを用いて重合して製造することができる。

【0029】上記(a)成分の遷移金属化合物としては様々なものがあるが、好ましくは一般式(III) 
$$2 \cdots \text{R}^k \quad (\text{III})$$

〔式中、 $\text{M}^1$ はTi, Zr, Cr, V, Nb, Ta又はHfを示し、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^k$ は、それぞれ水素原子、酸素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基；炭素数6～20のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基；炭素数1～20のアシルオキシ基、アリル基、置換アリル基、アセチルアセトナート基、置換アセチルアセトナート基、ケイ素原子を含む置換基、あるいはカルボニル、酸素分子、窒素分子、ルイス塩基、鎖状不飽和炭化水素又は環状不飽和炭化水素などの配位子、シクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、テトラヒドロインデニル基、置換テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基又は置換フルオレニル基を示す。また、Kは金属の原子価を示し、通常2～5の整数を示す〕で表される化合物を挙げることができる。

【0030】ここで、置換シクロペンタジエニル基としては、例えば、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、イソプロピルシクロペンタジエニル基、1,2-ジメチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、1,3-ジメチルシクロペンタジエニル基、1,2,3-トリメチルシクロペンタジエニル基、1,2,4-トリメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシリルシクロペンタジエニル基などが挙げられる。また、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^k$ の配位子は、配位子間で共有結合によって架橋体を形成してもよい。ハロゲン原子の具体例としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子；炭素数1～20のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基など、炭素数1～20のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、フェノキシ基など、炭素数6～20のアリール

基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、ベンジル基など、炭素数1~20のアシルオキシ基としては、ヘプタデシルカルボニルオキシ基など、ケイ素原子を含む置換基としては、トリメチルシリル基、(トリメチルシリル)メチル基など、ルイス塩基としては、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、テトラヒドロチオフェンなどのチオエーテル類、エチルベンゾエートなどのエステル類、ベンゾニトリルなどのニトリル類、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン；N,N-ジメチルアニリン、ピリジン；2,2'-ピピリジン、フェナントリンなどのアミン類、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィンなどのホスフィン類など、鎖状不飽和炭化水素としては、エチレン、ブタジエン、1-ペンテン、イソプレン、ペンタジエン、1-ヘキセン及びこれらの誘導体など、環状不飽和炭化水素としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘプタトリエン、シクロオクタジエン、シクロオクタトリエン、シクロオクタテトラエン及びこれらの誘導体などが挙げられる。共有結合による架橋としては、例えば、メチル架橋、ジメチルメチレン架橋、エチレン架橋、ジメチルシリレン架橋、ジメチルスタニレン架橋などが挙げられる。

【0031】チタニウム化合物の具体例としては、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、四塩化チタン、三塩化チタン、シクロペンタジエニルトリメチルチタン、シクロペンタジエニルトリエチルチタン、シクロペンタジエニルトリプロピルチタン、1,2-ジメチルシクロペンタジエニルトリメチルチタン、ペンタメチルシクロペンタジエニルトリエチルチタン、ペンタメチルシクロペンタジエニルトリブチルチタン、シクロペンタジエニルメチルチタンジクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニルメチルチタンジクロリド、シクロペンタジエニルジメチルチタンモノクロリド；シクロペンタジエニルチタントリプロポキシド、シクロペンタジエニルチタントリフェノキシド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリエトキシド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリフェノキシド、シクロペンタジエニルチタントリクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニルメトキシチタンジクロリド、インデニルチタントリメトキシド、インデニルトリメチルチタンなどが挙げられる。

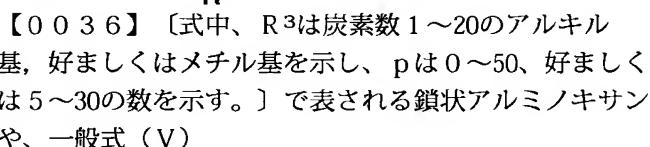
【0032】また、一般式(III)で表される遷移金属化合物のうち、M<sup>1</sup>がジルコニウムであるジルコニウム化合物の具体例としては、ジシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド、テトラブトキシジルコニウム、四塩化ジルコニウム、テトラフェニルジルコニウム、シクロペンタジエニルジルコニウムトリメトキシド、ペンタメチルシクロペンタジエニルトリベンジルジルコニウ

ム、ビスインデニルジルコニウムジクロリド、ジルコニウムジベンジルジクロリド、トリブトキシジルコニウムクロリド、トリイソプロポキシジルコニウムクロリド、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリメチルジルコニウム、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリフェニルジルコニウム、(シクロペンタジエニル)トリクロロロジルコニウム、(メチルシクロペンタジエニル)トリクロロロジルコニウム、(メチルシクロペンタジエニル)ジメチル(メトキシ)ジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジフェニルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジメトキシジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジヒドリドジルコニウム、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジクロロロジルコニウム、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジクロロロジルコニウム、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ヒドリドメチルジルコニウム、エチレンビス(インデニル)ジメチルジルコニウム、ジメチルシリレンビス(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、イソプロピル(シクロペンタジエニル)(9-フルオレニル)ジメチルジルコニウム、エチリデン(9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、シクロヘキシル(9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、シクロブチル(9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ジメチルシリレンビス(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)ジクロロロジルコニウムなどが挙げられる。

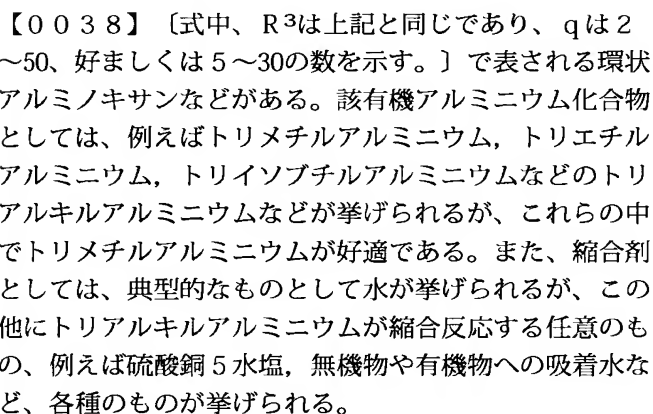
【0033】ハフニウム化合物の具体例としては、シクロペンタジエニルハフニウムトリメトキシイミド、ペンタメチルシクロペンタジエニルハフニウムトリメトキシイミド、ペンタメチルシクロペンタジエニルトリベンジルハフニウム、ハフニウムジベンジルジクロリド、四酸化ハフニウム、ジシクロペンタジエニルハフニウムジクロリドなどが挙げられる。バナジウムの具体例としては、バナジウムトリクロリド、バナジルトリクロリド、バナジウムトリアセチルアセトナート、バナジウムテトラクロリド、バナジウムトリブトキシド、バナジルジクロリド、バナジルビスアセチルアセトナート、バナジルトリアセチルアセトナート、ジベンゼンバナジウム、ジシクロペンタジエニルバナジウム、ジシクロペンタジエニルバナジウムジクロリド、シクロペンタジエニルバナジウムジクロリド、ジシクロペンタジエニルメチルバナジウムなどが挙げられる。ニオブ化合物の具体例としては、五塩化ニオブ、テトラクロロメチルニオブ、ジクロロトリメチルニオブ、ジシクロペンタジエニルニオブジクロリド、ジシクロペンタジエニルニオブトリヒドリド、ペンタブトキシニオブなどが挙げられる。タンタル化合物の具体例としては、五塩化タンタル、ジクロロトリメチルタンタル、ジシクロペンタジエニルタンタルトリヒドリド、ペンタブトキシニオブなどが、クロム化合

【0034】さらに、その他の遷移金属化合物として、上記遷移金属化合物をマグネシウム化合物やケイ素化合物などの担体に担持したものを用いることができるし、上記遷移化合物を電子供与性化合物で変性したものも用いることができる。これらの遷移金属化合物の中でも特に好ましいものは、チタニウム化合物及びジルコニウム化合物である。該（イ）触媒には、上記（a）遷移金属化合物とともに（b）アルミノキサンが用いられる。このアルミノキサンは、有機アルミニウム化合物と縮合剤を接触させることにより得られるものであって、一般式（IV）

【化 1】



【化2】



時に当初有機アルミニウム化合物を加えておき、後に水を添加する方法、さらには③金属塩などに含有されている結晶水、無機物や有機物への吸着水を有機アルミニウム化合物と反応させる方法などがある。なお、上記の水にはアンモニア、エチルアミンなどのアミン、硫化水素などの硫黄化合物、亜磷酸エステルなどの磷化合物などが20%程度まで含有されていてもよい。また、この反応は無溶媒下でも進行するが、溶媒中で行うことが好ましく、好適な溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、デカン等の脂肪族炭化水素あるいはベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素を挙げることができる。

【0040】このアルミノキサン（例えばアルキルアルミノキサン）は、上記の接触反応後、含水化合物などを使用した場合には、固体残渣を濾別し、濾液を常圧下あるいは減圧下で30～200℃の温度、好ましくは40～150℃の温度で、20分～8時間、好ましくは30分～5時間の範囲で溶媒を留去しつつ熱処理したものが好ましい。この熱処理にあたっては、温度は各種の状況によって適宜定めればよいが、通常は、上記範囲で行う。一般に、30℃未満の温度では、効果が発現せず、また200℃を越えるとアルキルアルミノキサン自体の熱分解が起こり、いずれも好ましくない。そして、熱処理の処理条件により反応生成物は、無色の固体又は溶液状態で得られる。このようにして得られた生成物を、必要に応じて炭化水素溶媒で溶媒あるいは希釈して触媒溶液として使用することができる。

【0041】このような触媒成分として用いる有機アルミニウム化合物と縮合剤との接触生成物であるアルミノキサン、特にアルキルアルミノキサンの好適な例は、プロトン核磁気共鳴スペクトルで観測されるアルミニウム-メチル基( $\text{Al-CH}_3$ )結合に基づくメチルプロトンシグナル領域における高磁場成分が50%以下のものである。つまり、上記の接触生成物を室温下、トルエン溶媒中でそのプロトン核磁場共鳴( $^1\text{H-NMR}$ )スペクトルを観測すると、「 $\text{Al-CH}_3$ 」に基づくメチルプロトンシグナルはテトラメチルシラン(TMS)基準において1.0~-0.5ppmの範囲に見られる。TMSのプロトンシグナル(0ppm)が「 $\text{Al-CH}_3$ 」に基づくメチルプロトン観測領域にあるため、この「 $\text{Al-CH}_3$ 」に基づくメチルプロトンシグナルを、TMS基準におけるトルエンのメチルプロトンシグナル2.35ppmを基準に測定し高磁場成分(即ち、-0.1~-0.5ppm)と他の磁場成分(即ち、1.0~-0.1ppm)とに分けたときに、該高磁場成分が全体の50%以下、好ましくは45~5%のものが触媒成分として好適に使用できる。

【0042】該(ロ)触媒には、上記(a)遷移金属化合物とともに、(c)遷移金属化合物と反応してイオン性錯体を形成しうる化合物が用いられる。この化合物については特に制限はないが、カチオンと複数の基が元素に結合したアニオンとからなる化合物、すなわち化合物

(c) が周期律表のIIIB族, VB族, VIB族, VIIB族, VII族, I族, IB族, IIA族, IIB族, IVA族及びVIIA族から選ばれる元素を含むカチオンと複数の基が周期律表のVB族, VIB族, VIIB族, VII族, IB族, IIB族, IIIA族, IV



(但し、 $L^2$ は $M^4$ ,  $R^5R^6M^5$ ,  $R^7_3M^5$ 又は $R^8M^5$ である)

[式中、 $L^1$ はルイス塩基、 $M^2$ 及び $M^3$ はそれぞれ周期律表のVB族, VIB族, VIIB族, VII族, IB族, IIB族, IIIA族, IVA族及びV族から選ばれる元素、 $M^4$ 及び $M^5$ はそれぞれ周期律表のIIIB族, IV族, V族, VIB族, VIIB族, VII族, I族, IB族, IIA族, IIB族及びVIIA族から選ばれる元素、 $Z^1 \sim Z^e$ はそれぞれ水素原子, ジアルキルアミノ基, アルコキシ基, 炭素数1~20のアルコキシ基, 炭素数6~20のアリールオキシ基, 炭素数1~20のアルキル基, 炭素数6~20のアリール基, アルキルアリール基, アリールアルキル基, 炭素数1~20のハロゲン置換炭化水素基, 炭素数1~20のアシルオキシ基, 有機メタロイド基又はハロゲン原子を示し、 $Z^1 \sim Z^e$ はその2以上が互いに結合して環を形成していてもよい。 $R^4$ は水素原子, 炭素数1~20のアルキル基, 炭素数6~20のアリール基, アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示し、 $R^5$ 及び $R^6$ はそれぞれシクロペンタジエニル基, 置換シクロペンタジエニル基, インデニル基又はフルオレニル基,  $R^7$ は炭素数1~20のアルキル基, アリール基, アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示す。 $R^8$ はテトラフェニルボルフィリン, フタロシアンニンなどの大環状配位子を示す。 $f$ は $M^2$ ,  $M^3$ の原子価で1~7の整数、 $e$ は2~8の整数、 $u$ は $[L^1-R^4]$ ,  $[L^2]$ のイオン価数で1~7の整数、 $v$ は1以上の整数、 $w = (v \times u) / (e - f)$ である。]で表される化合物である。

【0043】ここで、上記 $L^1$ で示されるルイス塩基の具体例としては、アンモニア, メチルアミン, アニリン, ジメチルアミン, ジエチルアミン, ジフェニルアミン, トリメチルアミン, トリエチルアミン, N,N-ジメチルアニリン, フェナントリンなどのアミン類, トリエチルフォスフィン, トリフェニルフォスフィン, ジフェニルフォスフィンなどのフォスフィン類, ジメチルエーテル, ジエチルエーテル, テトラヒドロフランジオキサンなどのエーテル類, ジエチルチオエーテル, テトラヒドロチオフェンなどのチオエーテル類, エチルベンゾエートなどのエステル類, アセトニトリル, ベンゾニトリルなどのニトリル類などが挙げられる。

【0044】また、 $M^2$ 及び $M^3$ の具体例としては、B, Al, Si, P, As, Sbなど、 $M^4$ の具体例としては、Li, Na, Ag, Cu, Br, I,  $I_3$ など、 $M^5$ の具体例としては、Mn, Fe, Co, Ni, Znなどが挙げられる。 $Z^1 \sim Z^e$ の具体例としては、例えば、ジアルキルアミノ基としてはジメチルアミノ基, ジエチルアミノ基; 炭素数1~20のアル

A族及びVA族から選ばれる元素に結合したアニオンとからなる化合物、特にカチオンと複数の基が元素に結合したアニオンとからなる配位錯化合物を好適に用いることができる。例えば一般式(VI)又は(VII)

コキシ基としてメトキシ基, エトキシ基, n-ブトキシ基, 炭素数6~20のアリールオキシ基としてフェノキシ基, 2,6-ジメチルフェノキシ基, ナフチルオキシ基, 炭素数1~20のアルキル基としてはメチル基, エチル基, n-プロピル基, iso-プロピル基, n-ブチル基, n-オクチル基, 2-エチルヘキシル基, 炭素数6~20のアリール基, アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基としてフェニル基, p-トリル基, ベンジル基, ペンタフルオロフェニル基, 3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル基, 4-ターシャリーブチルフェニル基, 2,6-ジメチルフェニル基, 3,5-ジメチルフェニル基, 2,4-ジメチルフェニル基, 2,3-ジメチルフェニル基, 1,2-ジメチルフェニル基, 炭素数1~20のハロゲン置換炭素水素基としてp-フルオロフェニル基, 3,5-ジフルオロフェニル基, ペンタクロロフェニル基, 3,4,5-トリフルオロフェニル基, ペンタフルオロフェニル基, 3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル基, ハロゲン原子としてF, Cl, I, Br, I; 有機メタロイド基として五メチルアンチモン基, トリメチルシリル基, トリメチルゲルミル基, ジフェニルアルシニル基, ジシクロヘキシルアンチモン基, ジフェニル硼素基が挙げられる。 $R^4$ ,  $R^7$ の具体例としては先に挙げたものと同様なものが挙げられる。 $R^5$ 及び $R^6$ の置換シクロペンタジエニル基の具体例としては、メチルシクロペンタジエニル基, ブチルシクロペンタジエニル基, ペンタメチルシクロペンタジエニル基などのアルキル基で置換されたものが挙げられる。ここで、アルキル基は通常炭素数が1~6であり、置換されたアルキル基の数は1~4の整数で選ぶことができる。

【0045】上記一般式(VI), (VII)の化合物の中では、 $M^2$ ,  $M^3$ が硼素であるものが好ましい。一般式(VI), (VII)の化合物の中で、具体的には、下記のものに特に好適に使用できる。例えば、一般式(VI)の化合物としては、テトラフェニル硼酸トリエチルアンモニウム, テトラフェニル硼酸トリ(n-ブチル)アンモニウム, テトラフェニル硼酸トリメチルアンモニウム, テトラフェニル硼酸ジメチルジフェニルアンモニウム, テトラフェニル硼酸メチルトリフェニルアンモニウム, テトラフェニル硼酸トリメチルアニリニウム, テトラフェニル硼酸メチルピリジニウム, テトラフェニル硼酸ベンジルピリジニウム, テトラフェニル硼酸トリメチルスルホニウム, テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリフェニルアンモニウム, テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸テトラエチルアンモニウム, テトラ(ペンタフルオロフェ



ニル) 硼酸メチルジフェニルアンモニウム, テトラ (ペンタフルオロフェニル) 硼酸ジメチルジフェニルアンモニウム, テトラ (ペンタフルオロフェニル) 硼酸ジメチルアニリニウム, テトラ (ペンタフルオロフェニルメチル) 硼酸ジメチル(p-プロモアニリニウム), テトラ (ペンタフルオロフェニル) 硼酸ピリジニウム, テトラ (ペンタフルオロフェニル) 硼酸(N-ベンジルピリジニウム), テトラ (ペンタフルオロフェニル) 硼酸ベンジルジメチルスルホニウム, テトラ (ペンタフルオロフェニル) 硼酸テトラフェルホスホニウム, テトラ (3,5-ジトリフルオロメチルフェニル) 硼酸ジメチルアニリニウム, ヘキサフルオロ砒素酸トリエチルアンモニウムなどが挙げられる。

【0046】一方、一般式 (VII) の化合物としては、テトラフェニル硼酸フェロセニウム, テトラフェニル硼酸銀, テトラフェニル硼酸トリチル, テトラ (ペンタフルオロフェニル) 硼酸デカメチルフェロセニウム, テトラ (ペンタフルオロフェニル) 硼酸ホルミルフェロセニウム, テトラ (ペンタフルオロフェニル) 硼酸リチウム, テトラ (ペンタフルオロフェニル) 硼酸ナトリウム, テトラ (ペンタフルオロフェニル) 硼酸(テトラフェニルボルフィリン鉄クロライド), テトラ (ペンタフルオロフェニル) 硼酸(テトラフェニルボルフィリン亜鉛), テトラフルオロ硼酸銀, ヘキサフルオロアンチモン酸銀などが挙げられる。そして、一般式 (VI), (VII) 以外の化合物としては、例えば、トリ (ペンタフルオロフェニル) 硼酸, トリ [3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル] 硼酸, トリフェニル硼酸なども使用することができる。

【0047】本発明においては、上記 (イ) 触媒又は (ロ) 触媒とともに、所望により (d) 成分としては有機金属化合物を併用することができる。この所望により併用される (d) 有機金属化合物としては、一般式 (VIII)



で表される化合物が用いられる。この一般式 (VIII) において、 $R^9$  は、炭素数 1~20 のアルキル基、炭素数 2~20 のアルケニル基、炭素数 3~20 のシクロアルキル基、炭素数 6~20 のアリール基あるいは炭素数 7~20 のアラルキル基を示す。具体的には、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、フェニル基などが挙げられる。そして、 $M^6$  はリチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、亜鉛、カドミニウム、アルミニウム、ホウ素、ガリウム、ケイ素あるいはスズを示す。また、 $r$  は  $M^6$  の原子価を表す。一般式 (VIII) で表される化合物としては、様々なものがある。具体的には、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、ブチルリチウムなどのアルキルリチウム化合物、ジエチルマグネシウム、エチルブチルマグネシウム、ジノルマルブチルマグネシウムなどのアルキルマグネシウム化合物、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジプロ

ピル亜鉛、ジブチル亜鉛などのジアルキル亜鉛化合物、トリメチルガリウム、トリエチルガリウム、トリプロピルガリウムなどのアルキルガリウム化合物、トリエチルホウ素、トリプロピルホウ素、トリブチルホウ素などのアルキルホウ素化合物、テトラエチルスズ、テトラプロピルスズ、テトラフェニルスズなどのアルキルスズ化合物などが挙げられる。また、 $M^6$  が、アルミニウムである場合の化合物としては、様々なものがある。具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリn-ヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム化合物などが挙げられる。

【0048】前記触媒における各成分の使用割合については特に制限はないが、該 (イ) 触媒においては、

(a) 成分と (b) 成分とのモル比が 1:20~1:1000、好ましくは 1:100~1:2000 になるように両成分を用いるのがよい。一方、(ロ) 触媒においては、(a) 成分と (c) 成分とのモル比が 1:0.01~1:100、好ましくは 1:1~1:10 になるように両成分を用いるのがよい。この割合、(a) 成分と (c) 成分は予め接触させ、接触処理物を分離、洗浄して用いてもよいし、重合系内で接触させてもよい。また、(イ) 触媒又は (ロ) 触媒において、所望に応じて用いられる (d) 成分の使用量は、該 (a) 成分 1 モルに対して、通常 0~100 モルの範囲で選ばれる。この (d) 成分を用いることにより、重合活性の向上を図ることができるが、あまり多く用いても添加量に相当する効果は発現しない。なお、この (d) 成分は、(a) 成分、(c) 成分あるいは (a) 成分と (c) 成分との接触処理物と接触させて用いてもよい。この接触は、予め接触させてもよいし、重合系内へ順次添加して接触させてもよい。また、スチレン系単量体と触媒との使用割合についてと特に制限はないが、通常スチレン系単量体/遷移金属化合物のモル比が 10~10<sup>9</sup>、好ましくは 10<sup>2</sup>~10<sup>7</sup> の範囲にあるように選ばれる。

【0049】本発明のスチレン系重合体を製造するには、まず、前記スチレン系単量体を上記触媒のいずれかの存在下に重合させる。この際、重合方法、重合条件 (重合温度、重合時間)、溶媒などは適宜選定すればよい。通常は -50~200℃、好ましくは 30~100℃ の温度において、1 秒~10 時間、好ましくは 1 分~6 時間程度重合が行われる。また、重合方法としては、スラリー重合法、溶液重合法、塊状重合法、気相重合法など、いずれも用いることができるし、連続重合、非連続重合のいずれであってもよい。ここで、溶液重合にあつては、溶媒として、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素、シクロペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素などを一種又は二種以上を組合わせて使用することができる。



この場合、単量体／溶媒（体積比）は任意に選択することができる。また、重合体の分子量制御や組成制御は、通常用いられている方法によって行えばよい。分子量制御は例えば水素、温度、モノマー濃度などで行うことができる。

【0050】本発明のSPSフィルムの分子量には製膜される限りにおいては制限がないが、重量平均分子量で、10000～3000000であることが好ましく特に、30000～1500000のものが好ましい。またこの時の分子量分布（数平均分子量／重量平均分子量）は、1.5～8が好ましい。この分子量分布については、異なる分子量のものを混合することにより調整することも可能である。

【0051】また、本発明の効果を損なわない程度に、これらと共重合可能な他のモノマーを共重合することは、かまわない。

【0052】《重合例》特開平3-131843号に準じてSPSペレットを作成した。触媒の調整から重合反応までは、全て乾燥アルゴン気流下で行った。内容積500mlのガラス性容器に硫酸銅5水塩（ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）17.8g（71mmol）精製ベンゼン200mlおよびトリメチルアルミニウム24mlをいれ、40℃で8時間攪拌して触媒の調整を行った。これをアルゴン気流下No.3ガラスフィルターで濾過して、ロ液を凍結乾燥させた。これを取り出し、2lのステンレス製容器にいれ、この中にさらにトリブチルアルミニウム、ペンタシクロペンタジエチルチタンメトキシドを混合し90℃に加熱した。

【0053】この中に、精製したスチレンを1l入れこの温度中で、8時間重合反応を続けた。その後、室温まで冷却し1lの塩化メチレンを入れ、さらに攪拌しながらナトリウムメチラートのメタノール溶液を加えて触媒を失活させた。内容物を20lのメタノール中に徐々に滴下して更にガラスフィルターで濾過して3回メタノールで洗浄した後、乾燥させた。これを押出機でペレット化した後に、130℃で乾燥させた。

【0054】本発明のSPSフィルムとしては、スチレンから作られるSPS単独であることが好ましいが、さらにSPSを含むフィルムとして、SPSに、主鎖がメソ連鎖であるアイソタクチック構造を有するスチレン系重合体（IPS）を混合すること（いわゆるステレオコンプレックスを形成させること）により結晶化速度のコントロールが可能であり、より強固なフィルムとすることが可能である。

【0055】SPSとIPSとを混合する際には、その比はお互いの立体規則性の高さに依存するが、30：70～99：1好ましくは、50：50～98：2である。

【0056】フィルム中には、本発明の目的を妨げない範囲において、機能性付与のために無機微粒子、酸化防止剤、UV吸収剤、帯電防止剤、色素等を含有させることが可能である。

【0057】本発明のSPSフィルムの両面に積層され

ているポリエステル樹脂としては、ジカルボン酸とグリコールとが縮合されたものであれば使用し得る。

【0058】本発明に係わるポリエステル樹脂のジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸（例えばナフタレン-2,6-ジカルボン酸、ナフタレン-1,5-ジカルボン酸、ナフタレン-2,7-ジカルボン酸等）、スルホイソフタル酸（例えば5-スルホイソフタル酸、4-スルホイソフタル酸等）、1,1'-ジフェニルエタン-4,4'-ジカルボン酸、ジフェニルエーテル-4,4'-ジカルボン酸、1,1'-ジフェニルスルホン-4,4'-ジカルボン酸、1,1'-ジフェニルケトン-4,4'-ジカルボン酸、アジピン酸、セバチン酸、マレイン酸、フマル酸、1,4-シクロヘキシルジカルボン酸等を挙げることが出来るが、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、スルホイソフタル酸が好ましい。

【0059】本発明に係わるポリエステル樹脂のグリコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール（例えば重合度4～6,000）、ポリプロピレングリコール（例えば重合度2～5,000）、シクロヘキサジメタノール、ハイドロキノン、レゾルシン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,4-ジヒドロキシメチルベンゼン等を挙げることが出来るが、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコールが好ましい。

【0060】これらのジカルボン酸とグリコールとから得られるポリエステル樹脂は、ガラス転移点が低いもの（例えば-20～40℃）もあれば、高いもの（例えば40～120℃）もあり、高いものの方が好ましい。ガラス転移点が低いポリエステル樹脂をSPSと積層する場合には、ポリエステル樹脂層の膜厚は薄い方が良く、0.5～10μmが適当であり、好ましくは1～5μmである。ガラス転移点が高い場合には、ポリエステル樹脂層の膜厚は1～50μmが適当であり、好ましくは5～20μmである。

【0061】これらのポリエステル樹脂の水に対する性質、例えば親水性の度合いもいろいろと異なる。より親水性のポリエステル樹脂は、膜厚を薄くし、0.5～10μmが適当であり、好ましくは1～5μmである。より疎水性のポリエステル樹脂の場合には1～50μmが適当であり、好ましくは5～20μmである。

【0062】本発明のSPSとの積層構造を構成するポリエステル樹脂は、ガラス転移点がより高く（好ましくは50℃以上）疎水性で吸水性が低く（水蒸気透過率が好ましくは30g/m<sup>2</sup>(24h/0.1mm)以下)、引張弾性率が大きい（好ましくはフィルムとして400kg/mm<sup>2</sup>以上）ものが特に好ましい。この理由は積層することによって、SPSフィルムの持っている性質をそこなわないためである。このような観点から積層を構成するポリエステル

樹脂としては、PETあるいはポリエチレンナフタレート、中でもポリエチレン-2,6-ナフタレート（以下PENと略す）がより好ましい。PET樹脂及びPEN樹脂は市販のものが使用できるが、写真グレードの樹脂が好ましく使用できる。

【0063】本発明に係わるポリエチレンナフタレート樹脂（PEN）としては、ジカルボン酸成分としてのナフタレンポリカルボン酸とグリコール成分とが縮合されたものである。ナフタレン成分としてはカルボキシル基を2固有するナフタレンが好ましく、なかでも、例えばナフタレン-2,6-ジカルボン酸、ナフタレン-1,5-ジカルボン酸、ナフタレン-2,7-ジカルボン酸等が好ましい。又、グリコール成分としては、上記のものが好ましい。

【0064】本発明のSPS樹脂との積層構造を構成するポリエステル樹脂のうちで、親水性のものとしてガラス転移点が50℃以上で、引張弾性率がフィルムとして300kg/mm<sup>2</sup>以上ものが好ましく、テレフタル酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、アジピン酸とエチレングリコール、ポリエチレングリコール（重合度5〜3,000）から選ばれるジカルボン酸とグリコールからなる変性ポリエステルが適している。特にテレフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、エチレングリコール、ポリエチレングリコールからなる変性ポリエステルが好ましい。

【0065】本発明のSPSとポリエステル積層方法について説明する。好ましい例としてSPS樹脂とPET樹脂との積層法について述べる。

【0066】本発明に係わる積層法は、PET樹脂と、SPS樹脂を二つの別々の真空乾燥機で乾燥し、三つの別々の押出機に二つにはPET樹脂を、一つにはSPS樹脂を投入し、溶融、押出した後、一つの導管にそれぞれの溶融樹脂を上、中、下、三層になるように導き、導管内で三層の溶融樹脂が層流をなして一つのスリットを持つダイの押出口金から冷却ドラム上に押出されて一つの未延伸シートを形成させるか、または、他の方法として一つのダイに3つの溶融ポリマーを導入し、三つの別々のスリットを持つ押出口金から、あるいはダイ内で三つのスリットが一つのスリットに結合されるようになっている押出口金から、層流状になった3層を冷却ドラム上に押出して一つのシートを形成させ、そして冷却ドラム上で冷却固化して、未延伸フィルムを得た後に縦延伸機で縦方向に延伸し、続いて横方向に横延伸機で延伸し、更に続いて同機内で熱固定ゾーンで熱固定し二軸延伸されたフィルムを得る溶融状態で積層する方法であり、本発明に有用な方法である。また別の方法としては、3種の溶融ポリマーを別々に冷却ドラム上に押出し冷却固化させる別位置製膜法も本発明に有用である。これらを共押出法とも呼ぶ。

【0067】この他に別々に製膜したSPSフィルムと2枚のPETフィルムとをラミネーションして積層する

方法がある。すなわち、SPSとPETを別々に未延伸フィルムを、あるいは一軸延伸フィルムを作り、それらにアンカー剤、接着剤等をコーティングした後、これらのフィルムをラミネートして積層し、次いで二軸延伸し、熱固定する方法である。しかし、この方法は工程が複雑で設備費がかかり過ぎるのと品質の面から実用的ではなく、簡易性から共押出法が好ましい。

【0068】共押出法におけるSPS樹脂と、ポリエステル樹脂（例えばPET）を押出機で溶融する温度は260〜340℃の範囲が用いられる。好ましくは280〜330℃で芯のSPS樹脂と外層のPET樹脂とは同じ温度で溶融するのが好ましい。

【0069】本発明に係わる積層フィルムの延伸条件は特に限定されないが、一般的にはガラス転移温度（T<sub>g</sub>）の高い樹脂のT<sub>g</sub>からT<sub>g</sub>+100℃の温度範囲で二軸方向に延伸する。このときポリエチレンテレフタレート層の延伸方法と同様に下記A、B、Cの方法を採用することができる。延伸倍率は面積比で4〜16倍の範囲で行われることが好ましい。また熱固定は150〜250℃の温度範囲で行うことができる。

【0070】（A）未延伸シートをまず縦方向に延伸し、次いで横方向に延伸する方法

（B）未延伸シートをまず横方向に延伸し、次いで縦方向に延伸する方法

（C）未延伸シートを1段または多段で縦方向に延伸した後、再度縦方向に延伸し、次いで横方向に延伸する方法。

【0071】なお、ここでポリエステル層なる層とは、支持体となる樹脂の、ある厚さを持っているフィルムをいい、下引層、帯電防止層、乳剤層、バック層等の層とは区別される。

【0072】本発明に係わる積層構造フィルムの厚みの総和は特に限定されず、用途に応じて任意に定めることができるが、通常40〜250μm、特に65〜180μmが好ましい。

【0073】本発明のポリエステル層には得られるフィルムの滑り性を改良する意味で透明性を損なわない程度に、炭酸カルシウム、酸化チタン、二酸化珪素、カオリン等を配合させてもよい。

【0074】本発明の特徴である積層構造はSPSフィルムと同程度の高度の寸法安定性を有し、かつ写真感光層を接着させる下引層を容易に設けることが出来るポリエステル層を写真用支持体の表面層に有することである。従って、本発明の写真用支持体にはポリエステル特にPETフィルム用の下引技術を全て適用することが出来る。

【0075】PETへの下引は製膜中延伸前、一軸延伸後、二軸延伸後熱固定前、あるいは二軸延伸熱固定後のいずれかのプロセスにおいて行うことができる。PETは二軸延伸後熱固定された後には配向結晶化が完了し、

乳剤層等の上物が比較的に接着しにくくなる。従って、配向結晶完了前に下引剤を施すのが一般的である。熱固定を行う前に下引剤を塗設するには下記の如き公知の下引剤及び下引方法が使用できる。例えば、米国特許第2,852,378号、同第358,608号、同第3,630,741号、同2,627,088号、同2,698,235号、特開昭51-135991号、特公昭52-48312号、ベルギー特許第721,469号、同742,769号等に記載のビニルハロゲノエステル含有コポリマーまたはビニルハロゲノエステル含有コポリマーと塩化ビニルおよび／または塩化ビニリデン含有コポリマー、特公昭58-58661、特公昭58-55497、特開昭52-108114等に記載のジオレフィン類を単量体として含むコポリマー、特開昭61-204242、特開昭61-204241等に記載のアクリル系ポリマー、特公昭57-971、特開昭61-204240、特開昭60-248231、特開平3-265624等に記載のポリエステル系ポリマー等が挙げられる。

【0076】二軸延伸熱固定後の下引には、有機溶媒系下引塗布や、PETをエッチングして下引材料を投錨効果によって接着させるいわゆるエッチング溶剤（例えばフェノール、クレゾール、レゾルシン、抱水クロラール、クロロフェノール等）を含む有機溶媒系あるいは水系の下引液を塗布する方法もある。これはPETが接着しにくい規則正しい構造を有しているからであって、この表面構造をルーズなもの、あるいは化学的に変化させるものである。このためには、機械的処理、コロナ放電処理、火炎処理、紫外線処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理、混酸処理、オゾン処理等の表面活性化処理を施すのがよい。上記処理後に、直接写真乳剤を塗布しても良好な接着力が得られるが、更に接着力を強めるために、更に別の下引層を設け、この上に写真乳剤層を設層してもよい膜付きが得られる。水系の下引剤でも、上記種々の処理を前処理として活用すれば、容易に接着性を向上させることができる。例えば、特開昭55-67745号、特開昭59-19941号等に記載の方法のn-ブチルメタクリレート：t-ブチルメタクリレート、スチレン及び2-ヒドロキシエチルメタクリレートからなる4元共重合体ラテックス、界面活性剤、硬化剤からなる水系下引液を塗布し乾燥し、続いて再びコロナ放電処理をし、次に写真乳剤層側にはハレーション防止層や乳剤層のようなゼラチン水溶液を施すことによって接着性のよい感光材料を得ることができる。また反対面の帯電防止層側には上記同様な処理あるいは下引層を施した後、直接帯電防止組成物を、またセルロースジアセテートのような帯電防止層のバインダーを予め塗布した後に帯電防止組成物を有機溶媒系液として塗布することによって、所望の写真感光材料を仕上げるができる。

【0077】下引層の上に第2層下引層と呼ばれる親水性バインダー層を設けることにより、感光層等の接着をより強固にするために好ましい。

【0078】下引第2層は、写真乳剤層と良くくっつく親水性樹脂層であることが好ましい。親水性樹脂層を構成するバインダーとしては、ゼラチン、ゼラチン誘導体、カゼイン、寒天、アルギン酸ソーダ、でんぷん、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸共重合体、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、等の水溶性ポリマー類、ポリスリレンスルホン酸ソーダ共重合体と疎水性ラテックスの組み合わせなどが挙げられるが、ゼラチンが好ましい。

【0079】この層の中には、硬膜剤を用いて膜強度を高めることが好ましく、このような硬膜剤としては、アルデヒド系、アジリジン系、イソオキサゾール系、エポキシ系、ビニルスルホン系、アクリロイル系、カルボジイミド系、トリアジン系、高分子型、その他マレイミド系、アセチレン系、メタンスルホン酸エステル系の各硬膜剤を単独もしくは組み合わせて使用することができる。

【0080】この下引第2層には、2酸化珪素、2酸化チタン、等の無機微粒子やポリメタクリル酸メチル等の有機系マッド材（1～10 $\mu$ m）を含有することが好ましい。これ以外にも必要に応じて、各種の添加剤例えば、帯電防止剤、ハレーション防止剤、着色用染料、顔料、塗布助剤を含有することができる。

【0081】この中でも帯電防止剤を含有させることが好ましい。好ましい帯電防止剤としては、非感光性の導電体および／もしくは半導体微粒子を挙げられる。

【0082】本発明に用いられる非感光性の導電体および／もしくは半導体微粒子とは、粒子中に存在する電荷担体、例えば陽イオン、陰イオン、電子、正孔等によって導電性を示すもので、有機材料、無機材料あるいは両者の複合材料でもよい。好ましくは電子伝導性を示す化合物であり、有機材料であればポリアニリン、ポリピロール、ポリアセチレン等の高分子微粒子等が挙げることができ、無機材料であれば酸素不足酸化物、金属過剰酸化物、金属不足酸化物、酸素過剰酸化物等の不定比化合物を形成し易い金属酸化物微粒子等が挙げられる。また電荷移動錯体もしくは有機-無機複合材料であればホスファゼン金属錯体等を挙げることができる。この中で本発明に最も好ましい化合物は製造方法などが多様な方式をとることが可能な金属酸化物微粒子である。また、本発明中における導電体は体積固有抵抗が10<sup>3</sup> $\Omega \cdot \text{cm}$ 以下のものを、半導体については10<sup>12</sup> $\Omega \cdot \text{cm}$ 以下のものをそれぞれ導電体、半導体として定義する。

【0083】以下に好ましい導電性微粒子の作成方法を例示する。

【0084】（半導体微粒子溶液の調製）塩化第二スズ水和物65gを水／エタノール混合溶液2000ccに溶解し均一溶液を得た。次いでこれを煮沸し共沈澱物を得た。生成した沈澱物をデカンテーションにより取り出し、蒸留水にて沈澱を何度も水洗する。沈澱を洗浄した蒸留水中

に硝酸銀を滴下し塩素イオンの反応がないことを確認後、蒸留水1000ccを添加し全量を2000ccとする。さらに30%アンモニア水を40cc加え、水浴中で加温し、コロイド状ゲル分散液を得た。このコロイド状ゲル分散液を分散液A-1とする。

【0085】下引層組成物の塗布液濃度は、通常20重量%以下であり、好ましくは15重量%以下である。塗布量は、フィルム1m<sup>2</sup>あたり塗布液重量で1~30g、さらには5~20gであることが好ましい。

【0086】塗布方法としては、公知の種々の方法が適用できる。例えば、ロールコート法グラビアロールコート法、スプレーコート法、エアナイフコート法、バーコート法、含浸法及びカーテンコート法等を単独もしくは組み合わせて適用することができる。

【0087】本発明の積層フィルムにおいて、前記下引層の上方に少なくとも1層の感光性親水性コロイド層を設け、各種感光材料を製造することができ、例えば少なくとも一層のハロゲン化銀乳剤層を設けた写真感光材料が挙げられる。

【0088】本発明の感光材料は、レントゲン撮影用、印刷製版用、一般撮影用、直接鑑賞用等の各種の用途に用いることができる。

【0089】本発明の感光材料に用いるハロゲン化銀の晶形としては、14面体、8面体、不定形板状、立方晶いずれでも良いが、高感度平板粒子または高硬調立方晶粒子が好ましい。ハロゲン化銀組成としては、AgBr、AgCl、AgClBr、AgClBrI、AgBrI、AgClBrI等任意に用いることができるが、高感度乳剤に対してはAgBrに富むAgBrIが好ましい。迅速処理に対してはAgClに富み沃度の少ない塩沃臭化銀乳剤が好ましい。医用感材として用いる場合のハロゲン化銀粒子径は、0.01 $\mu$ ~1 $\mu$ が好ましく、0.05 $\mu$ ~0.5 $\mu$ が常用される。印刷感材用には、0.05 $\mu$ ~0.2 $\mu$ が多く使用される。

【0090】平板状粒子は、米国特許第4,439,520号、同第4,425,425号、同第4,414,304号等に記載されており、容易に目的の平板状粒子を得ることができる。平板状粒子は、特定表面部位に組成の異なるハロゲン化銀をエピタキシャル成長させたり、シェリングさせたりすることができる。また感光核を制御するために、平板状粒子の表面あるいは内部に転移線を持たせることが好ましい。転移線を持たせるには沃化銀の微粒子を化学増感時に存在させたり沃素イオンを添加して形成することができる。

【0091】本発明に平板状粒子を用いる場合は、平板状粒子が使用されている乳剤層の全粒子の投影面積の総和の50%以上かアスペクト比2以上の平板状粒子であることが好ましい。特に平板状粒子の割合が60%~70%、さらに80%へと増大するほど好ましい。アスペクト比は平板状粒子の投影面積と同一の面積を有する円の直径と2つの平行平面間距離の比を表す。医用感材の場合には

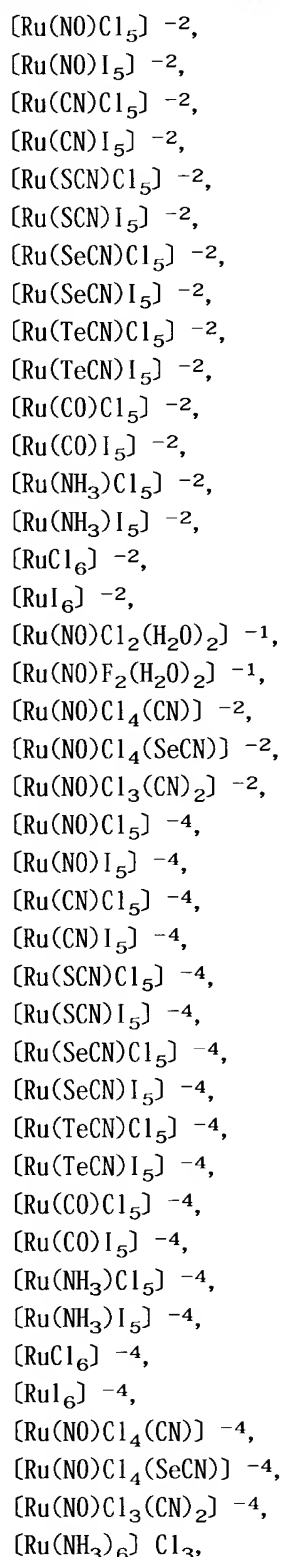
アスペクト比が3以上20未満であることが好ましく、印刷感材の場合にはアスペクト比が1.5~8が好ましい。塩化銀成分の多い平板粒子は米国特許第5,320,938号明細書に記載されている方法を参考にすることができる。

【0092】ハロゲン化銀粒子の内部に0.001モル%以上10%未満の高沃化銀部位が存在したり、銀核があることは、粒子の耐圧性を向上させるに好ましい。アスペクト比は大きい程平板になる。平板粒子の好ましい厚さは0.01~0.5 $\mu$ になるがアスペクト比と平均体積粒子径の設定により任意に選択することができる。また、平板粒子径の分布は、しばしば使用される変動係数(投影面積を円近似した場合の標準偏差Sを直径Dで割った値S/Dの100倍)が30%以下、特に20%以下である単分散乳剤であることが好ましい。また平板粒子と正常晶粒子を2種以上混合することができる。粒子の調製は、酸性法、中間法、アンモニア法等適宜選択する事ができる。金属をドーブする際には、特にpH2~4の酸性下で粒子形成をする事が好ましい。

【0093】平板粒子の形成時に粒子の成長を制御するためにハロゲン化銀溶剤として例えばアンモニア、チオエーテル、チオ尿素化合物、チオン化合物などを使用することができる。チオエーテル化合物として、ドイツ特許第1,147,845号明細書に記載の3,6,9,15,18,21-ヘキソキサ-12-チアトリコサン、3,9,15-トリオキサ-6,12-ジチアヘプタデカン;1,17-ジオキシ-3,9,15-トリオキサ-6,12-ジチアヘプタデカン-4,14-ジオン;1,20-ジオキシ-3,9,12,18-テトロキサ-6,15,-ジチアエイコサン-4,17-ジオン;7,10-ジオキサ4,13-ジチアヘキサデカン-2,15-ジカルボキサミド。特開昭56-94347号、特開平1-121847号明細書に記載のオキサチオエーテル化合物、特開昭63-259653号、同63-301939号に記載の環状オキサチオエーテル化合物が挙げられる。特にチオ尿素としては特開昭53-82408号明細書に記載されているものが有用である。具体的には、テトラメチルチオ尿素、テトラエチルチオ尿素、ジメチルピペリジノチオ尿素、ジモルホリノチオ尿素;1,3-ジメチルイミダゾール-2-チオン;1,3-ジメチルイミダゾール-4-フェニル-2-チオン;テトラプロピルチオ尿素などが挙げられる。

【0094】また、物理熟成時や化学熟成時に亜鉛、鉛、タリウム、イリジウム、ロジウム、ルテニウム、オスミウム、パラジウム、プラチナ等の金属塩等を共存させることができる。高照度特性を得るためにイリジウムをハロゲン化銀1モル当たり10<sup>-9</sup>~10<sup>-3</sup>モルドーブすること、また、 $\gamma=10$ 以上の硬調乳剤を得るときにはロジウムを同様にドーブすることは、ハロゲン化銀乳剤において常用される。ルテニウム、オスミウム、レニウムドーブは、ロジウムドーブに代わって使用することができる。ルテニウム、オスミウム、レニウム化合物はハロゲン化銀粒子形成中に添加することが好ましい。添加位置としては粒子中に均一に分布させる方法、コア・シェル

構造にしてコア部にあるいはシェル部に多く局在させる方法がある。シェル部に多く存在させるほうがしばしば良い結果が得られる。また、不連続な層構成に局在させる以外に連続的に粒子の外側になるに従い、存在量を増やす方法でもよい。添加量は、ハロゲン化銀1モル当た

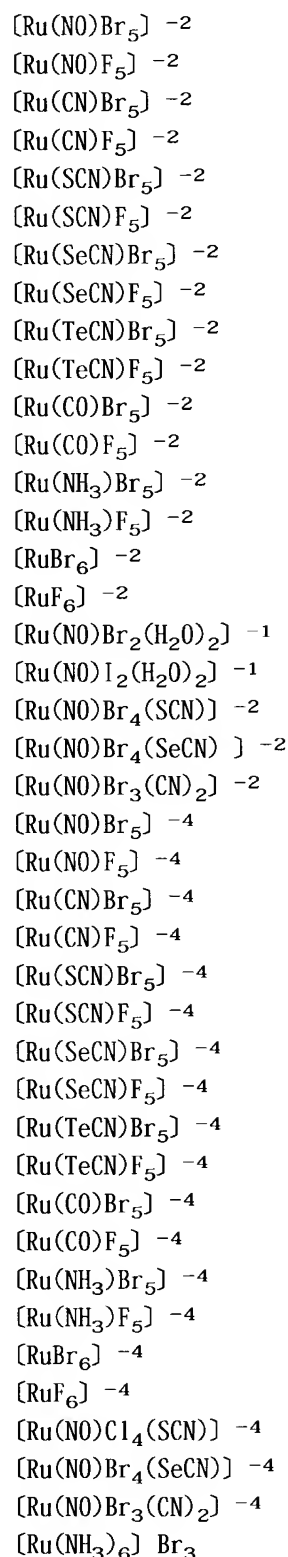


オスミウムやレニウム、更にロジウム、イリジウム、パラジウム、白金など他の金属については、Ruの部分をもOsやRe, Rh, Ir, Pa, Ptに置き換えることによって表す事が出来るので割愛するが、6座配位子遷移金属化合物は

り $10^{-9}$ ～ $10^{-3}$ モルの範囲を適宜選択できる。

【0095】用いる化合物の具体例を下記に示すが、これらに限定されるものではない。

【0096】



特開平2-2082号、同2-20853号、同2-20854号、同2-20855号明細書を参考にすることができる。また、アルカリ錯塩としては一般的なナトリウム塩とカリウム塩を選択できるが、この他に第1、第2、第3級のアミン塩にし



てもよい。例えば、 $K_2[RuCl_6]$ 、 $(NH_4)_2[RuCl_6]$ 、 $K_4[Ru_2Cl_{10}O] \cdot xH_2O$ 、 $K_2[RuCl_5(H_2O)]$ 等のように表すことができる。

【0097】ハロゲン化銀はイオウ化合物や金塩のごとき貴金属塩で増感することができる。またセレン増感や還元増感を施すこともできるし、またこれらの方法を組み合わせて増感することができる。貴金属塩で増感するときに、後述の増感色素を存在させると増感効果を高めることができる。またこれらを乳剤に添加するときには、微粒子状にして分散して添加すると増感効果をより高めることができる。またAgI微粒子を分散して化学増感時に添加すると粒子表面にAgIが形成されて色素増感の効果を高めることができる。平板粒子のAgI形成時には、0～1000本に及ぶ転移線部分の寄与がしばしば利用される。

【0098】増感色素としては、シアニン、カルボシアニン、メロシアニン、ヘミシアニンなど使用されるが、メロシアニンとして特公平4-73860号のオキサゾール環とチオヒダントイン環を有するものが好ましい。

【0099】上記ハロゲン化銀は親水性コロイド媒体中、例えば、ゼラチンに分散させて塗設される。

【0100】ゼラチンあるいはカルボン酸、ヒドロキシ基やアミノ基を持つポリマー等親水性コロイド媒体の架橋は、グリオキザルやムコクロル酸などのアルデヒド類、2,4,-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジン酸ナトリウム塩などのシアヌル酸クロライド類、ビス（アジリジンアセトアミド）ヘキサンやビス（アジリジンアセトアミド）ブタンなどのアジリジンあるいは1,2-ビス（スルホニルアセトアミド）エタン、1,3-ビス（ビニルスルホニル）-2-プロパノールエタンおよびビス（ビニルスルホニル）メチルエーテルなどのビニルスルホン系硬膜在等を用いて行うことができる。

【0101】特に好ましい硬膜剤は一般式  $R_1-N(R_2)-CO-$ ピリジニウムで示され、ピリジニウム環は $R_3$ および/または $L-X-SO_3H$ で置換されている。

【0102】式中、 $R_1$ および $R_2$ はアルキル基、アリール基を表し、 $R_1$ および $R_2$ で環を形成してもよい。 $R_3$ は水素原子または置換基を表す。 $L$ は単結晶または2基を表す。 $X$ は単結合または2価の基を表す。 $X$ は単結合または $-O-$ 、 $-N(R_4)-$ を表し $R_4$ は水素原子またはアルキル基、アリール基を表す。

【0103】本発明の感光材料を印刷製版用に適用するときは、硬調化剤としてヒドラジン化合物、硬調化助剤としてアミン化合物、あるいは酸化により現像抑制剤を放出するレドックス化合物を使用することができる。

【0104】本発明の感光材料を印刷用感材に適用する場合には、感度とセーフライト性をコントロールするために減感色素を使用することができる。

【0105】本発明の感光材料は、支持体上に少なくと

も1層の感光性乳剤層を有する。感光性乳剤層の上に保護層を設けることができる。乳剤層や保護層は更に2層以上にわけることができる。また保護層や乳剤層の間に中間層を配置し、添加剤の拡散や光の透過を制御したり、隣接層の化学的あるいは物理的影響を抑えたりすることができる。保護層には、安全光を遮断するためにフィルター染料を固定することができる。固定のためには微粒子にしたり、アニオン-カチオンのイオン結合を利用したり、酸化や還元により分解するレドックス反応を利用することができる。ハレーション防止のために乳剤層の下層や支持体の反対側に染料を固定することは画質向上に良い。ハレーション防止層は乳剤層の下層に設けることが好ましい。乳剤を両面に配置するXレイ用ハロゲン化銀写真要素の場合は、横断光遮断層としてフィルター染料が固定される。2層以上の乳剤層を設ける場合には、光感度や現像の高い乳剤を支持体側に近くする方法と遠いところに設ける場合がある。支持体に近い側は到達する光が少なくなることや現像液の浸透が遅れることから、感度が高く現像性の速い乳剤層を設けると画質が向上するので医用や印刷感材に好ましく適用することができる。現像後期は現像性の差が大きくなるので速度調節するために現像抑制剤を放出するレドックス化合物を使用することができる。レドックス化合物から放出される現像抑制剤の効果を高めるためにはレドックス化合物が存在する層を中間層を介して乳剤層に隣接させるのが好ましい。具体的層構成は支持体から/接着層/横断光遮断層またはハレーション防止層/乳剤層/中間層/レドックス含有層/保護層の順である。また、支持体から/接着層/横断光遮断層またはハレーション防止層/レドックス含有層/中間層/乳剤層/保護層の順にても使用できる。これらの層に使用するゼラチンは、公知の架橋剤で膨潤させることができるが層別に架橋させるには分子量を調節したり架橋促進剤を使用するのがよい。通常使用される各層のゼラチン量は $0.1g \sim 2.0g/m^2$ である。架橋剤はグラムゼラチン当たり $0.01$ ミリモルから $1$ ミリモル使用するのが好ましい。各層にはゼラチンの他にデキストリン類、澱粉、ブドウ糖など親水性ポリマーや疎水性のラテックス導入して膨潤度を調節することができる。膨潤度としては $120 \sim 200$ 位までが一般的である。各層の乾燥は、水分の蒸発速度に応じて温度、時間を調節する。温度として $25^\circ C \sim 200^\circ C$ 、時間として $0.1$ 秒 $\sim 200$ 秒位までが一般的に適用される。膨潤度は、水中に浸して顕微鏡で測定したり、膨潤度計で求めることができる。膨潤度として、乾燥膜厚 $=L_d$ （ $23^\circ C$ 50%の相対湿度で24時間調湿後の膜厚）に対して $23^\circ C$ の水中での膨潤した厚さ $L_w$ の比（ $L_w/L_d$ ）に100を掛けた値を指標とすることができる。

【0106】現像促進のために、親水性コロイド層の少なくとも一層に現像液に使用される下記の現像主薬を含有せしめることができる。また、防黴剤としてN-メチル



-イソチアゾール-3-オン、N-メチル-イソチアゾール-5-クロロ-3-オン、N-メチル-イソチアゾール-4,5-ジクロロ-3-オン、2-ニトロ-2-ブロム-3-ヒドロキシプロパノール、2-メチル-4-クロロフェノールなどを使用することができる。

【0107】3層～10層の複数の構成層を1分当たり30～1000メートルの高速で同時塗布するには米国特許第3,636,374号、同3,508,947号明細書記載の公知のスライドホッパー式、あるいはカーテン塗布を使用することができる。塗布時のムラを少なくするには、塗布液の表面張力を下げることや、剪断力により粘度が低下するチキソトロピック性を付与できる親水性ポリマーを使用することが好ましい。

【0108】本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、バックイング層をつけることができる。バックイング層をつけるに際しては、支持体上に接着層/帯電防止層/染料含有層/保護層を設けるのが一般的である。

【0109】バックイング層中には、コロイダルシリカなどの寸法安定のための無機充填物や接着防止のシリカやメタクリル酸メチルマツト剤、搬送性の制御のためのシリコン系滑り剤あるいは剥離剤などを含有させることができる。バックイング染料としては、ベンジリデン染料やオキソノール染料が使用される。これらアルカリ可溶性あるいは分解性染料を微粒子にして固定しておくこともできる。ハレーション防止のための濃度としては、各感光性波長で0.1～2.0までの濃度であることが好ましい。

【0110】本発明の感光材料はバインダー乾量に基づいて300%以下の水分量を25℃において50%以下の相対湿度条件で乾燥させるのがよく、保存に際して25℃相対湿度50%以下の水分量である雰囲気下であることが望ましい。

【0111】感光材料を現像する処理液は、現像主薬としてハイドロキノン、ハイドロキノンスルホン酸ナトリウム、クロルハイドロキノンなどのハイドロキノン類の他に、1-フェニル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4,4-ジメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4-メチル-3-ピラゾリドンなどのピラゾリドン類およびN-メチルパラアミノフェノール硫酸塩などの超加成性現像主薬と併用することができる。また、ハイドロキノンを使用しないでアスコルビン酸やイソアスコルビン酸を上記超加成性現像主薬と併用することもできる。保恒剤として亜硫酸ナトリウム塩や亜硫酸カリウム塩、緩衝剤として炭酸ナトリウム塩や炭酸カリウム塩、キレート剤としてはED

〈下引加工液の調製〉

特開平3-131843号にしたがった

ゼラチン水溶液 (5 wt %)

ホルマリン水溶液 (4 wt %)

純水で100重量部に仕上げる。

【0116】《本発明の下引済支持体A, B, Cの作

成》TA, EDTA・2Na, EDTA・4Naなど、カブリ抑制剤あるいは銀スラッジ防止剤として5-メチルベンゾトリアゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、6-ニトロベンズイミダゾール、1-(4-カルボン酸フェニル)-5-メルカプトテトラゾール、1-(4-スルホン酸フェニル)-5-メルカプトテトラゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプト-5-スルホン酸-ベンズイミダゾール、現像促進剤としてジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチルアミノプロパンジオール等を含むことができる。尚、カブリ抑制剤は、乳剤層や乳剤保護層などの写真要素層に添加してカブリ抑制ばかりでなく鮮鋭性や明ゴ再現性を向上させることができる。現像液は水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ剤で現像液をpH 9～12しの範囲に調節することができる。pHの調整は、一般的には、保存性が良い10±0.5の範囲で使用されるが、迅速処理用としてpH 11±0.5で使用することもできる。現像処理は、20℃～40℃、1秒～90秒の処理条件内で実施することができる。また現像促進剤や増感剤を使用して現像液や定着液の補充量をそれぞれ1㎡当たり5cc～216ccの範囲あるいはこれ以下にすることができる。補充量低減は、乳剤その増感技術によりハロゲン化銀粒子の使用量を低減することが特に効果的であり、上記現像促進技術と併用して達成することができる。

【0112】

【実施例】

実施例1

《比較用下引済支持体D-2の作成》

〈SPSフィルムの作成〉押出機で320℃で重合例により得られたSPSペレットを溶融押出した。この溶融ポリマーをパイプを通じて押出しダイに押し出した。そしてダイスリットより冷却したキャスティングドラムに静電印可させながら押し出して冷却することにより膜厚1000μmのSPS未延伸シートを得た。

【0113】得られたシートを110℃で予熱した後に縦方向に3.3倍に延伸し、さらにステンター内で130℃に予熱して横方向に3.3倍延伸した。更にやや横方向に緩和させながら230℃で熱固定した後に、170℃で約5分間ヒートリラックスさせて100℃まで冷却して、80℃で約10分間熱処理して支持体D-1を作成した。

【0114】この上に、下記下引加工液を乾燥膜厚が0.7μmとなるように塗布して100℃で5分間乾燥させることにより比較用下引済支持体D-2を作成した。

【0115】

7 重量部

1 重量部

成》

〈積層未延シート of 作成〉一つの押出機で330℃で、重

合例により得られたSPSペレットを溶融押出した。また、もう一方の押出機により固有粘度0.62のポリエチレンテレフタレート(PE T)を310℃で溶融押出してこれを2方向に分割した。これらの溶融ポリマーをパイプを通じて3層より成る押出しダイより押し出した。つまりPET/SPS/PET=1/8/1の3層構造となるように押

〈第1下引加工液1の調製〉

スチレン-ブタジエンラテックス	
(ニッポールLx432 日本ゼオン社製)	25重量部
メチルセルロース(10wt水溶液)	10重量部
シリカ系マツト剤(平均粒径3.0μm)	0.5重量部
硬膜剤(2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S-トリアジンナトリウム)	0.5重量部

純水で100重量部に仕上げる。

【0117】

〈第1下引加工液2の調製〉

アクリル系ラテックス(固形分30%)(ブチルアクリレート/スチレン/ヒドロキシエチルメタクリレート=2/1/1重量比)	12.3重量部
アニオン系界面活性剤( $C_9H_{19}-C_6H_4-O(CH_2CH_2O)_{12}SO_3Na$ )	1.8重量部
硬膜剤(ヘキサメチレン-1,6-ビス(エチレンウレア))	1.2重量部

純水で100重量部に仕上げる。

【0118】

〈第1下引加工液3の調製〉

水分散性ポリエステル	
(WDサイズ: イーストマンコダック社製)	12.3重量部
アニオン系界面活性剤( $C_9H_{19}-C_6H_4-O(CH_2CH_2O)_{12}SO_3Na$ )	1.8重量部
硬膜剤(ヘキサメチレン-1,6-ビス(エチレンウレア))	1.2重量部

純水で100重量部に仕上げる。

【0119】

〈第2下引加工液1の調製〉

ゼラチン水溶液(10wt%)	20重量部
硫酸アンモニウム	0.5重量部
半導体微粒子A-1	40重量部

純水で100重量部にしあげサンドグラインダーでジルコニアビーズを用いて約8時間分散した。更に塗布直前に

硬化剤(ムコクロム酸)	1.2重量部
をくわえた。	

【0120】

〈第2下引加工液2の調製〉

ゼラチン水溶液(10wt%)	20重量部
硬化剤(ムコクロム酸)	1.2重量部
アニオン系界面活性剤( $C_9H_{19}-C_6H_4-O(CH_2CH_2O)_{12}SO_3Na$ )	1.8重量部

純水で100重量部に仕上げる。

【0121】《下引済支持体A-2の作成》積層未延シートを115℃で予熱した後に縦方向に3.3倍延伸しさらにステンター内で130℃に予熱して横方向に3.3倍延伸した。更にやや横方向に緩和させながら225℃で熱固定した後に、170℃で約5分間ヒートリラックスさせて100℃まで冷却して、80℃で約10分間熱処理して支持体A-1を作成した。

【0122】このフィルム片面ずつ、コロナ放電を施した後に第1下引加工液1を140℃で乾燥させ両面とも0.5μmとなるように塗設した。

【0123】この支持体に、バック層面に第2下

し出し、ダイの中で合流積層させ、ダイスリットより冷却したキャスティングドラムに静電印可させながら押し出して冷却することにより膜厚1000μmの積層未延シートを得た。

【0117】

し出し、ダイの中で合流積層させ、ダイスリットより冷却したキャスティングドラムに静電印可させながら押し出して冷却することにより膜厚1000μmの積層未延シートを得た。

【0118】

し出し、ダイの中で合流積層させ、ダイスリットより冷却したキャスティングドラムに静電印可させながら押し出して冷却することにより膜厚1000μmの積層未延シートを得た。

【0119】

し出し、ダイの中で合流積層させ、ダイスリットより冷却したキャスティングドラムに静電印可させながら押し出して冷却することにより膜厚1000μmの積層未延シートを得た。

【0120】

し出し、ダイの中で合流積層させ、ダイスリットより冷却したキャスティングドラムに静電印可させながら押し出して冷却することにより膜厚1000μmの積層未延シートを得た。

【0121】

し出し、ダイの中で合流積層させ、ダイスリットより冷却したキャスティングドラムに静電印可させながら押し出して冷却することにより膜厚1000μmの積層未延シートを得た。

し出し、ダイの中で合流積層させ、ダイスリットより冷却したキャスティングドラムに静電印可させながら押し出して冷却することにより膜厚1000μmの積層未延シートを得た。

【0122】《下引済支持体B-2の作成》第1下引加工液1を第1下引加工液2に変えた以外は下引済支持体A-2と同様にして下引済支持体B-2を作成した。

【0123】《下引済支持体C-2の作成》積層未延シートを115℃で予熱した後に縦方向に3.3倍延伸した。この両面にコロナ放電を施した後に、両面に第1下引加工液3を押し出しコーターで塗布してステンター内で100℃で予熱する間に乾燥させさらに130℃で横方向に3.3倍

延伸した。更にやや横方向に緩和させながら225℃で熱固定した後に、170℃で約5分間ヒートリラックスさせて100℃まで冷却して、80℃で約10分間熱処理して支持体C-1を作成した。

【0127】この支持体に、バック層面に第2下引加工液1を、写真乳剤層面に第2下引加工液2をそれぞれ乾燥膜厚が0.1 $\mu\text{m}$ となるようにコロナ放電を施した後に、140℃で乾燥させて順次積層して下引支持体C-2を作成した。

【0128】《感光材料の作成》得られた各支持体に帯電防止層及びハレーション防止層を施した後、以下の構成の写真構成層とバック層をカーテンコーターにて

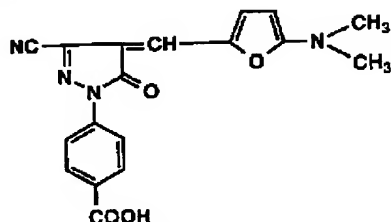
第1層 反射光吸収層 (500nmにおける吸光度=0.36)

ゼラチン	0.3 g/m <sup>2</sup>
マツ剤 (平均粒径2 $\mu\text{m}$ )	0.02 g/m <sup>2</sup>
固体分散染料B (平均粒径0.06 $\mu\text{m}$ )	0.03 g/m <sup>2</sup>

【0130】

【化3】

固体分散染料B



増粘剤～ポリスチレンスルホン酸 (M.W.=500,000)	0.1 g/m <sup>2</sup>
スチレン-マレイン酸共重合体	0.1 g/m <sup>2</sup>
ポリビニルピロリドン	0.1 g/m <sup>2</sup>
第2層 高感度乳剤層	
ハロゲン化銀 (銀換算)	1.5 g/m <sup>2</sup>
ゼラチン	1.0 g/m <sup>2</sup>
ポリ(エチルメタクリレート-ブチルアクリレート)	
共重合体ラテックス	0.5 g/m <sup>2</sup>
固体分散硬調剤 (平均粒径0.12 $\mu\text{m}$ ) ~1-ホルミル-2-{4-[2-(2,4-ジ-tert-ペンチルフェノキシ)ブチルアミド]フェニル}ヒドラジン	0.02 g/銀1モル
増感色素～5-[3-(4-スルホブチル)-5-クロロ-2-オキサゾリジデン]-1-ヒドロキシエチル-3-(2-ピリジル)-2-チオヒダントインカリウム塩	1 $\times 10^{-3}$ モル/銀1モル
増粘剤～ポリスチレンスルホン酸 (M.W.=500,000)	0.1 g/m <sup>2</sup>
スチレン-マレイン酸共重合体	0.1 g/m <sup>2</sup>
ポリビニルピロリドン	0.1 g/m <sup>2</sup>
第3層 中間層	
ゼラチン	0.3 g/m <sup>2</sup>
増粘剤～ポリスチレンスルホン酸 (M.W.=500,000)	0.1 g/m <sup>2</sup>
第4層 低感度乳剤層	
ハロゲン化銀 (銀換算)	1.5 g/m <sup>2</sup>
ゼラチン	1.0 g/m <sup>2</sup>
ポリ(エチルメタクリレート-ブチルアクリレート)	
共重合体ラテックス	0.5 g/m <sup>2</sup>

形成し感光材料を作成した。ここに、乳剤としては、塩化銀含有率が60モル%の塩臭化銀からなり、粒子内部にイリジウム及びロジウムを銀1モル当たり $10^{-6}$ モルドーピングした平板粒子からなるものを用い、銀1モル当たりチオ硫酸ナトリウム5水塩8.2mg、チオシアン酸カリウム163mg、塩化金酸5.4mg、ジフェニルペンタフロロフェニルセレンアイド2.0mgを用いて増感した。高感度乳剤層の乳剤は平均粒径0.13  $\mu\text{m}$ でアスペクト比=1.5、低感度乳剤層の乳剤は平均粒径0.14  $\mu\text{m}$ でアスペクト比=2、高感度乳剤と低感度乳剤の感度差は32%であった。

【0129】《写真構成層》

【0131】

固体分散硬調化剤（平均粒径 $0.12\mu\text{m}$ ）～1-ホルミル-2-〔4-〔2-(2,4-ジ-tert-ペンチルフェノキシ)ブチルアミド〕フェニル〕ヒドラジン		0.02g／銀1モル
固体分散レドックス化合物（平均粒径 $0.12\mu\text{m}$ ）～1-(5-ニトロインダゾール-1-イル)-2-〔4-〔2,4-ジ-tert-ペンチルフェノキシ〕ブチルアミド〕フェニル〕ヒドラジン		0.02g／銀1モル
硬調化助剤～ビス(1-ピペリジノトリエチレンオキササイド)チオエーテル		0.2g／銀1モル
ノニルフェノキシドコサエチレンオキササイドスルホネート・ナトリウム塩		0.2g／銀1モル
カブリ防止剤		
ハイドロキノンモノスルホネート		12mg／銀1モル
ハイドロキノンアルドキシム		12mg／銀1モル
1-(p-カルボキシフェニル)-5-メルカプトテトラゾール		12mg／銀1モル
ベンゾトリアゾール		12mg／銀1モル
1-ブタンスルホン酸-2,3-ジチアシクロヘキサン		12mg／銀1モル
アデニン		12mg／銀1モル
没食子酸ブチル		12mg／銀1モル
増感色素～5-〔3-(4-スルホブチル)-5-クロロ-2-オキサゾリジデン〕-1-ヒドロキシエチル-3-(2-ピリジル)-2-チオヒダントインカリウム塩		$1 \times 10^{-3}$ モル／銀1モル
増粘剤～ポリスチレンスルホン酸（M.W. = 500,000）		0.1g／ $\text{m}^2$
スチレン-マレイン酸共重合体		0.1g／ $\text{m}^2$
ポリビニルピロリドン		0.1g／ $\text{m}^2$
第5層 保護層下層		
ゼラチン		0.5g／ $\text{m}^2$
増粘剤～ポリスチレンスルホン酸（M.W. = 500,000）		0.1g／ $\text{m}^2$
スチレン-マレイン酸共重合体		0.1g／ $\text{m}^2$
ポリビニルピロリドン		0.1g／ $\text{m}^2$
エチルメタクリレート-ブチルアクリレート共重合体ラテックス		0.2g／ $\text{m}^2$
マット剤～二酸化ケイ素（平均粒径 $4\mu\text{m}$ ）		0.03g／ $\text{m}^2$
固体分散セーフライト染料（平均粒径 $0.06\mu\text{m}$ ）		
4,4'-ビス〔1-(4-カルボキシフェニル)-3-カルボキシエチルピラゾール-5-オン〕ヘプタメチン		60mg／ $\text{m}^2$
アルカリ可溶性固体分散現像抑制剤（平均粒径 $0.07\mu\text{m}$ ）		
4-ニトロインダゾール		60mg／ $\text{m}^2$
第6層 保護層上層		
ゼラチン		0.5g／ $\text{m}^2$
増粘剤～ポリスチレンスルホン酸（M.W. = 500,000）		0.1g／ $\text{m}^2$
スチレン-マレイン酸共重合体		0.1g／ $\text{m}^2$
ポリビニルピロリドン		0.1g／ $\text{m}^2$
エチルメタクリレート-ブチルアクリレート共重合体ラテックス		0.2g／ $\text{m}^2$
マット剤～二酸化ケイ素（平均粒径 $4\mu\text{m}$ ）		0.03g／ $\text{m}^2$
固体分散セーフライト染料（平均粒径 $0.06\mu\text{m}$ ）		
4,4'-ビス〔1-(4-カルボキシフェニル)-3-カルボキシエチルピラゾール-5-オン〕ヘプタメチン		60mg／ $\text{m}^2$
アルカリ可溶性固体分散現像抑制剤（平均粒径 $0.07\mu\text{m}$ ）		
4-ニトロインダゾール		60mg／ $\text{m}^2$

尚、反射光吸収層に硬膜剤のピロリジノカルバモイルピリジンエタンスルホン酸を全層のゼラチンに対して0.3

ミリモル／gゼラチンとなるように添加して塗布した。

【0132】《バック層》下記により調製したバック

キング層用塗布液（バックキング層塗布液BC-1）、バックキング保護膜層用塗布液をそれぞれゼラチンの付き量として1.8g/m<sup>2</sup>、0.5g/m<sup>2</sup>になるように積層塗布した。

【0133】 [バックキング層用塗布液の調製] 下記添加剤を添加混合後、総量が895mlになるよう純水で調整してバックキング層塗布液BC-1を調製した。

【0134】

ゼラチン	32.4g
純水	696ml
染料Cの6%(W/V)水溶液	64ml
染料Dのサポニン33%(W/V)水溶液	6.6ml
ポリマーラテックス20%(W/V)エマルジョン液	33.6ml
(平均粒径0.10μmのシクロヘキシル-メタクリレート、 イソノニルアクリレート、グリシジル-アクリレートとスチレン- イソプレンスルホン酸のコポリマー)	
酸化亜鉛の10%(W/V)固体微粒子分散液(平均粒径0.15μm)	10ml
化合物Nの固体微粒子16%(W/V)分散液(平均粒径0.1μm)	10ml
クエン酸7%(W/V)水溶液	3.8ml
スチレンスルホン酸ナトリウム4%(W/V)水溶液	23ml

[バックキング保護膜層用塗布液の調整] 下記添加剤を添加混合後、総量が711mlになるよう純水で調整してバック

キング保護層用塗布液を調製した。

【0135】

ゼラチン	24.9g
純水	605ml
メタクリル酸メチル(平均粒径7μ)の2%(W/V)分散液	72ml
1-デシル-2-(3-イソペンチル)サクシネート-2-スルホン酸ナトリウム 4%(W/V)水溶液	11ml
グリオキザール4%(W/V)水溶液	4ml

[バックキング層インライン添加用硬膜剤液の調製]

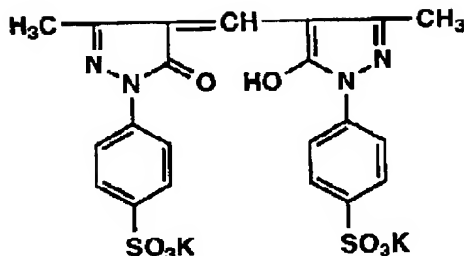
純水	27.22ml
メタノール	1.5ml
硬膜剤 H1	1.28ml
NaCl	0.005g

(尚、上記添加剤を混合して調製したバックキング層インライン添加用硬膜剤液は、保護層塗布液に塗布直前にインラインで添加混合した。)

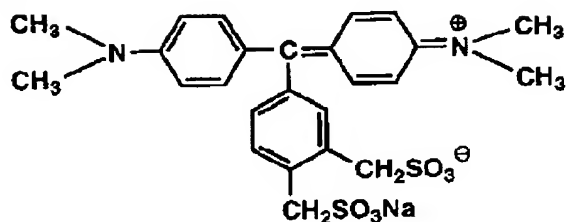
【0136】

【化4】

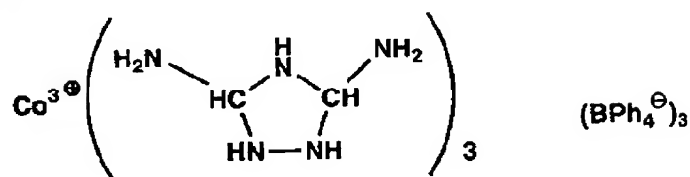
染料C



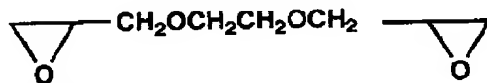
染料D



化合物N



硬膜剤H1



【0137】《性能評価》作製した感光材料試料を線画原稿をカメラ撮影し、自動現像機、下記の現像液、定着液を用いて現像、定着、水洗乾燥を行った。現像は温度28℃6秒、定着温度28℃6秒、水洗25℃6秒、乾燥温度60℃6秒に設定した。

【0138】接着性は、現像後のA-3サイズフィルム当たりの乳剤層のピックアップ数を数えた。

【0139】抜き文字品質の評価は、張り込ベースの上に1インチ当たり175線で撮網した原稿の上に7ポイントの明朝文字を線画撮影した原稿をのせ、更に本発明の

ハロゲン化銀感光材料の乳剤面側を密着させて返しを行い、50%網点上の線画文字の再現性を10倍ルーペで目視観察5段階評価した。文字の黒化画像部と非画像部の境がシャープで且つ銀濃度が充分に出ている場合を5ランクとし、文字画像がぼけて濃度が1.0以下の低いレベルを1ランクとした。

【0140】保存性は、23℃相対湿度50%で24時間調湿した後、55℃で72時間経時放置した後の抜き文字品質を評価した。結果を表1に示す。

【0141】

〈現像液の組成〉

1-フェニル-3-ピラゾリドン	1.5 g
ヒドロキノン	30 g
5-ニトロインダゾール	0.250 g
5-メチルベンゾトリアゾール	0.06 g
臭化カリウム	3.0 g
亜硫酸ナトリウム	50 g
水酸化カリウム	30 g



硼酸

10 g

水を加えて1リットルとし、pHは10.20に調節した。

【0142】

〈定着液の組成〉

チオ硫酸アンモニウム (72.5%W/V) 水溶液	240ml
亜硫酸ナトリウム	17 g
酢酸ナトリウム・3水塩	6.5 g
硼酸	6.0 g
クエン酸ナトリウム・2水塩	2.0 g
酢酸 (90%W/V水溶液)	13.6ml
硫酸 (50%W/V水溶液)	4.7 g
硫酸アルミニウム ( $Al_2O_3$ 換算含量が8.1%W/Vの水溶液)	26.5 g

水を加えて1リットルとし、pHを5.0に調節した。

【0143】

【表1】

試料 No.	下引剤 支持体	ピックアップ	抜き文字品質		備 考
			即時	経時	
1-1	A-2	4	4.8	4.6	本発明
1-2	B-2	2	4.8	4.4	本発明
1-3	C-2	0	4.9	4.7	本発明
1-4	D-2	100	4.25	3.5	比 較

【0144】表1から明らかなように、本発明の支持体を用いることにより、SPS単体では得られなかった写真性能、接着性能に優れた写真感光材料が得られることがわかる。

【0145】尚、これらの感光材料を、全面露光した後に、上記現像液に30秒間つけゴム手袋で擦ったところ試料No.1~3 (支持体A~C) は問題なかったが、試料No.4 (支持体D) のサンプルは触ったところが全て塗布膜が剥がれてしまった。

【0146】実施例2

①感光材料1-1の作成

実施例1の感光材料1-1 (支持体はPET/SPS/PET=1/8/1の積層) と同じものである。

【0147】②感光材料2-2の作成

PET (固有粘度0.62) の代わりにPEN (固有粘度0.68、下記の如くして作成) を用いた他は感光材料1-1と同様にして、感光材料2-2 (支持体はPEN/SPS/PEN=1/8/1の積層) を作成した。

【0148】〈PENの作成〉2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル100重量部、エチレングリコール56重量部にエステル交換触媒として酢酸カルシウム1水和物0.1重量部を添加し、定法によりエステル交換反応を行った。その後、得られた生成物に、三酸化アンチモン0.04重量部、リン酸トリメチルエステル0.1重量部を添加し、次いで徐々に昇温と減圧を行い、285℃、0.5mmHgの条件下で重合を行い、固有粘度0.68のPENチップを得た。

【0149】③感光材料2-3の作成

PET (固有粘度0.62) の代わりに、M-PET (変性ポリエステル、固有粘度0.57、下記の如くして作成) を

使用 (若干減量、下記又は表2に記載) した他は感光材料1-1と同様にして、感光材料2-3 (支持体はM-PET/SPS/M-PET=0.5/9/0.5の積層) を作成した。

【0150】〈M-PET (変性ポリエステル) の作成〉テレフタル酸100重量部、エチレングリコール64重量部に酢酸カルシウム水和物0.1重量部を添加し、常法によりエステル化反応を行った。得られた生成物に5-ナトリウムスルホジ ( $\beta$ -ヒドロキシエチル) イソフタル酸のエチレングリコール溶液 (濃度35重量%) 28重量部 (5モル%/全酸性分)、ポリエチレングリコール (数平均分子量3000) 8.1重量部 (7重量%/ポリマー)、三酸化アンチモン0.05重量部、リン酸トリメチルエステル0.13重量部を添加した。次いで徐々に昇温、減圧し、280℃、0.5mmHgで重合を行い固有粘度0.57を有するM-PET (変性ポリエステル) を得た。

【0151】④感光材料2-4の作成

SPS単層支持体 (支持体D-1と同様、膜厚100 $\mu$ m) を用いた他は感光材料1-1と同様にして、感光材料2-4 (支持体はSPS単層) を作成した。

【0152】⑤感光材料2-5の作成

PET単層支持体 (固有粘度0.62、膜厚100 $\mu$ m) を用いた他は感光材料1-1と同様にして感光材料2-5 (支持体はPET単層) を作成した。

【0153】これら試料について、支持体の湿度膨張係数 (JIS K 705により測定)、又湿度が55%RH、65%RHに変化したときの感光材料の寸法変化 (寸法安定性) を測定・評価した。

【0154】〈寸法安定性の測定・評価方法〉ガラス乾板上に、560mmの間隔でトンボを入れる。写真感光材料を、55%RHに調湿した後に、上記ガラス乾板を原稿としてプリンターで密着露光焼き付けした後に、現像処理を行った。この試料を55%RHの部屋で1日調湿したところでこれと上記ガラス乾板との寸法のズレ ( $\mu$ m) を測定した。つぎに、65%RHの部屋で1日調湿してさらに上記ガラス乾板との寸法のズレ ( $\mu$ m) を測定した。ガラス乾板の560mmの間隔に対するこれらのズレ ( $\mu$ m) を寸法安定性として表示した。以上の結果を表2に示す。

【0155】

【表2】

感光材料			支持体		備 考
No.	寸法変化 ( $\mu\text{m}$ )		層構成 (膜厚, $\mu\text{m}$ )	湿度膨張係数 ( $\times 10^{-5}/\%RH$ )	
	55%RH 24hr	65%RH 24hr			
1-1	95.5	111.4	PET/SPS/PET (10/80/10)	0.31	本発明
2-2	96.8	100.6	PEN/SPS/PEN (10/80/10)	0.33	本発明
2-3	98.82	124.4	M-PET/SPS/M-PET (5/90/5)	0.49	本発明
2-4	91.3	106.9	SPS (100)	0.05	比 較
2-5	87.5	145.3	PET (100)	1.20	比 較

【0156】表2から明らかなように、本発明の支持体（フィルム）は、従来のPET支持体（F-1）よりも湿度膨張係数のはるかに小さく改良されており、さらに、感光材料としても、寸法安定性が非常に優れていることがわかる。

【0157】

【発明の効果】本発明により、高度に寸法安定性に優れ、感光層等への接着性を有しているハロゲン化銀写真感光材料のための写真用支持体を提供することができた。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C08L 67/03

識別記号

LPD

庁内整理番号

FI

技術表示箇所